

Reference AE - DD 133004

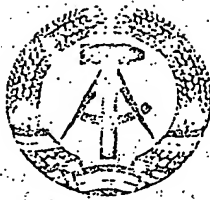
Concise Statement of Relevance under Rule 1.98(a)(3)

This document was cited in the first Office Action from the German Patent Office.

BEST AVAILABLE COPY



THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

D1

PATENTSCHRIFT 133004

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 133 004 (44) 22.11.78 Int. Cl.²
2 (51) G 01 K 11/12
(21) WP G 01 K / 199 962 (22) 08.07.77

(71) siehe (72)

(72) Demus, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Ludwig, Annelie, Dipl.-Chem.;
Möckel, Peter, Dr.; Weißflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für
Neuererbewegung und Schutzrechte, 402 Halle, Mühlpforte 1

(54) Polymere zur Temperaturmessung

(57) Cholesterinische flüssige Kristalle in verschiedener Konfektionierung sind zur Temperaturmessung, vorzugsweise flächenhaften Temperaturmessung (Thermographie) geeignet. Ziel der Erfindung sind Polymere zur Temperaturmessung, die mechanisch, chemisch und thermisch stabil sind und eine hohe Brillanz der Reflexionsfarben zeigen. Die Lösung der Aufgabe besteht darin, daß Gemische aus sekundärem Celluloseacetat oder Mischestern der Cellulose mit cholesterinischen Thermographiegemischen in flüchtigen Lösungsmitteln gelöst und zu Stücken, Filmen oder Fasern verarbeitet werden, die nach Entfernen des Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Temperatur brillante Reflexionsfarben zeigen. Zur Erhöhung der Farbbrillanz wird die Rückseite geschwärzt oder mit dunkler Folie kaschiert oder es wird ein schwarzes Pigment in das Polymere eingebracht. Die Polymeren können zur Temperaturmessung in verschiedenen Temperaturbereichen, z.B. in der Human- und Veterinärmedizin, zur Werkstoffprüfung, für Thermometer, zur Konstruktion von Bildwandlern sowie für Spielzeuge und viele andere Zwecke eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Polymere, die durch Einlagerung von Flüssigkristallen zur Messung von Temperaturen, insbesondere zur flächenhaften Messung von Oberflächentemperaturen auf Objekten der verschiedensten Art sowie zum Nachweis von mit Temperaturveränderungen verbundenen Vorgängen geeignet sind, z.B. zum Nachweis von Infrarotstrahlung, Mikrowellen und Radarfeldern, Ultraschall oder elektrischen Strömen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Cholesterinische flüssige Kristalle können in der einfachsten Form der Applikation zur flächenhaften Temperaturmessung genutzt werden, indem man eine Lösung der Substanz aufstreicht und nach Verdunsten des Lösungsmittels ein dünner Film der Flüssigkristallsubstanz verbleibt, der in Abhängigkeit von der Temperatur charakteristische Reflexionsfarben zeigt. Da dieser Film gegenüber der normalen Atmosphäre eine offene Oberfläche besitzt, zeigt er nach relativ kurzer Zeit infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff bleibende Veränderungen, die zu einer Verschiebung des Meßbereichs bzw. zu einem völligen Ausfall der Möglichkeit der Temperaturmessung führen.

(G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmeier, Applications of Liquid Crystals, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975)

Eine Weiterentwicklung dieser einfachsten Form der Applikation stellt die Benutzung mikroverkapselter Substanz dar, wobei die cholesterinischen Flüssigkristalle als kleine Kügelchen mit einem Durchmesser von ca. 20 bis 50 μm , die von einer Polymerhaut umschlossen sind, vorliegen.

Diese Mikroverkapselung wird durch spezielle, relativ komplizierte Arbeitsgänge erreicht. Das mikroverkapselte Material kann mit einem Bindemittel angerührt, entweder direkt auf die zu messende Fläche aufgetragen oder auf eine polymere Trägerfolie zur Erzielung einer temperaturempfindlichen Folie aufgebracht werden. Es wurde auch vorgeschlagen, die Folien mit mikroverkapseltem Material durch Vermischen einer öligen Flüssigkristallmischung und einer wässrigen Polymermischung, Aufstreichen auf eine polymere Trägerfolie sowie Trocknen zu erzeugen.
(A. Koff, D O S 2.018.028 (1970).)

Die Mikroverkapselung ist ein technisch relativ aufwendiger Prozeß. Das mikroverkapselte Flüssigkristallmaterial besitzt eine im Vergleich zu Sandwichschichten mangelnde Brillanz.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung temperaturempfindlicher Folien besteht darin, die Flüssigkristallsubstanz direkt zu einer Polymerlösung zuzufügen und aus der homogenen Lösung dünne Filme zu gießen, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels direkt verwendbar sind. Nach diesem Verfahren sind auch dickere Bauteile herstellbar. Es wurde vorgeschlagen, eine Menge von 1 bis 3 Teilen Flüssigkristallsubstanz auf ungefähr 14 Teile des Kunststoffmaterials in einem Lösungsmittel zu lösen, wobei das Kunststoffmaterial aus einem Acrylharz besteht.

(D.H. Baltzer, D O S 1.929 256 (1969).) Bei dieser Form der Applikation kann nur ein vergleichsweise geringer Bruchteil des cholesterinischen Flüssigkristallmaterials in das Polymere eingebracht werden, so daß die erzielbare Farbbrillanz gering ist.

Andere in der D O S 1.929 256 empfohlene Polymere wie Polystyrol, Polyester, Epoxydharze, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon sowie ferner auch Polyvinylalkohol, Vinylcarbazol, Kresol-Aldehyd-Harze, Cellulosenitrat erweisen sich als ungeeignet zur Herstellung temperaturempfindlicher Folien, da entweder nur kleine Bezirke des Polymeren oder bei den meisten der genannten Polymeren überhaupt keine Bereiche der erhaltenen Folie eine temperaturabhängige Reflexionsfarbe zeigen.

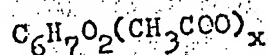
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung sind Polymere zur Temperaturmessung, die mechanisch, chemisch und thermisch stabil sind und eine hohe Brillanz der reversiblen Reflexionsfarben zeigen. Die Polymeren können weiterhin für

Zwecke, bei denen Temperaturveränderungen auftreten, eingesetzt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung sind zur Temperaturmessung geeignete Polymere, die cholesterinische Flüssigkristalle enthalten. Es wurde gefunden, daß Gemische aus 2 bis 8%igen, vorzugsweise 4 bis 6%igen Lösungen von partiell verseiften Celluloseestern, z.B. sekundärem Celluloseacetat mit einem Acetatgehalt zwischen $x = 2,1$ und $2,9$ bezogen auf die Formel



oder analogen Cellulosemischestern der Essigsäure und Buttersäure, in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Cyclohexanon, Aceton, Methylenchlorid/Methanol oder Methylenchlorid/Aceton mit 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% cholesterinischer Flüssigkristallsubstanz (geeignet sind alle Cholesteryl ester, z.B. Cholesteryl nonanoat, Cholesteryl undecylcarbonat, Cholesterylchlorid, Cholesterylbenzoat, vorzugsweise Gemische mehrerer Cholesteryl ester) nach Entfernen des Lösungsmittels feste Polymere, z.B. Stücke, Filme oder Fasern bilden, die in Abhängigkeit von der Temperatur reversible brillante Reflexionsfarben zeigen. Zur Verbesserung des Kontrastes können die Folien auf der Rückseite mit einer schwarzen Schicht belegt werden; statt dessen kann auch eine Menge von 0,5 bis 1 Gew.-% schwarzes Pigment in die Schicht direkt eingelagert werden. Aus den entsprechenden Fasern können Gewebe hergestellt werden, die temperaturempfindlich sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Als cholesterinische Flüssigkristallsubstanz für erfindungsgemäße Polymere eignet sich ein Gemisch folgender Zusammensetzung:

(Angabe in Massenteilen)

- 1,6 Cholesterylchlorid
- 4,0 Cholesterylundecylcarbonat
- 2,0 Cholesterylpelargonat
- 3,5 Cholesteryloleat

Der Temperaturmeßbereich erstreckt sich von $32^{\circ}C$ (rot) bis $35^{\circ}C$ (violett).

Es können auch alle anderen temperaturempfindlichen cholesterinischen

Gemische eingesetzt worden; für verschiedene Temperaturbereiche z.B. folgende (Zusammensetzung in Massenteilen):

Cholesterylchlorid	Chol. undecylcarbonat	Chol. nonanoat	Chol. oleat	Temperaturbereich °C
1,6	4,0	2,0	6,0	18-20
2,5	10,0	6,0	2,6	23-25
2,7	10,0	5,0	2,6	25-27
2,7	10,0	10,0	2,6	30-32,5
2,7	10,0	16,0	2,6	34-37
2,7	10,0	20,0	2,6	38-40

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 genannte cholesterinische Flüssigkristallsubstanz wird zu einer Lösung von 4 Gew.-% sekundärem Celluloseacetat mit $x = 2,5$ in Cyclohexanon in einer Menge von 35 Gew.-% bezogen auf das reine sekundäre Celluloseacetat, zugegeben und durch intensives Rühren gründlich vermischt. Eine entsprechende Menge dieser Mischung wird auf eine saubere Glasplatte aufgeschleudert oder aufgetragen und der Überschuss abgetropft. Nach einer Trockendauer von ca. 3 Tagen bei Zimmertemperatur erhält man einen Film in einer Dicke von ca. $50\mu\text{m}$, der eine Temperaturmessung in den in Beispiel 1 genannten Bereichen ermöglicht. Zur Erhöhung der Farbbrillanz und zur Vermeidung störender Reflexionslichte durch den Hintergrund wird auf die Rückseite des Films eine Schicht aus einer Suspension von 3 g Polyvinylalkohol, 3 g cancerogenfreiem Ruß, 3 g Emulgator E 30 fest in 115 ml Wasser und 58 ml Alkohol aufgetragen.

Beispiel 3

Verwendet man die in Beispiel 2 genannte sekundäre Celluloseacetatlösung in höherer Konzentration, so erhält man dickere Filme. Eine Lösung von ca. 6 Gew.-% ergibt eine Filmdicke von $100\mu\text{m}$.

Beispiel 4

Außer mit der, in Beispiel 2 genannten, schwarzen Schicht auf der Rückseite des Films kann eine Erhöhung der Farbbrillanz auch dadurch erreicht werden, daß der zur Herstellung benutzten Mischung eine Menge von 0,5

Gew.-% Gasruß zugefügt wird, bevor entsprechend der in Beispiel 2 beschriebenen Vorschrift der Film gegossen wird.

Beispiel 5

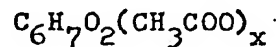
Zur Erhöhung der Farbbrillanz kann eine erfindungsgemäß hergestellte Folie auf einen schwarzen Träger, z.B. schwarze Folien aus Polyäthylen, Polypropylen, Celluloseestern mit Schichtdicken zwischen 5 und 100 μm , kaschiert werden.

Beispiel 6

Wird anstelle von Cyclohexanon ein leichtflüchtiges Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingesetzt, so kann der Film bzw. die Faser nach den in der Technik der Celluloseacetatverarbeitung üblichen Verfahren kontinuierlich hergestellt und bei erhöhter Temperatur vom Lösungsmittel befreit werden. Als Lösungsmittel sind geeignet z.B. Aceton, Methylenchlorid/Aceton 1 : 2 oder Methylenchlorid/Methanol 1 : 1.

Erfindungsanspruch

1. Polymere zur Temperaturmessung, vorzugsweise flächenhaften Temperaturmessung, sowie zum Nachweis von Vorgängen, die mit Temperaturveränderungen verbunden sind, gekennzeichnet dadurch, daß Gemische aus 2 bis 8%igen, vorzugsweise 4 bis 6%igen Lösungen von partiell verseiften Celluloseestern, z.B. sekundärem Celluloseacetat mit einem Acetatgehalt zwischen $x = 2,1$ und $2,9$ bezogen auf die Formel



oder analogen Cellulosemischestern der Essigsäure und Buttersäure, in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Cyclohexanon, Aceton, Methylenchlorid/Aceton mit 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, cholesterinischer Flüssigkristallsubstanz nach Entfernen des Lösungsmittels feste Polymere, z.B. Stücke, Filme oder Fasern bilden.

- 1.1. Temperaturempfindliche Polymere nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Erhöhung des Kontrastes die Rückseite mit einer schwarzes Pigment enthaltenden Schicht belegt wird.
- 1.2. Temperaturempfindliche Polymere nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß dem zur Herstellung verwendeten Gemisch eine Menge von 0,5 bis 1 % schwarzes Pigment zugesetzt wird.
- 1.3. Temperaturempfindliche Polymere nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Erhöhung des Kontrastes das Polymere auf einen schwarzen Träger kaschiert wird.
- 1.4. Temperaturempfindliche Polymere nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß aus den temperaturempfindlichen Fasern Gewebe hergestellt werden.
- 1.5. Temperaturempfindliche Polymere nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie unter Verwendung leichtflüchtiger Lösungsmittel nach einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt und nach den in der Technologie der Celluloseesterverarbeitung üblichen Verfahren weiterverarbeitet werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)